

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

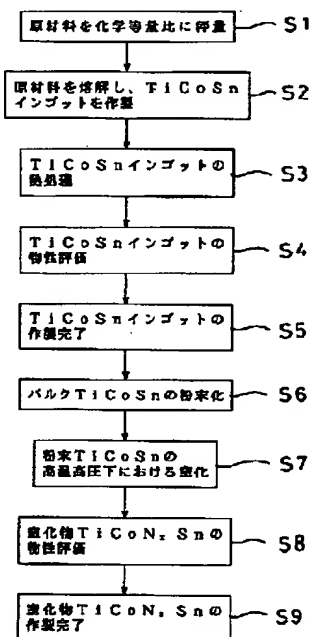
(11) Publication number: **10095622 A**(43) Date of publication of application: **14 . 04 . 98**(51) Int. Cl. **C01G 51/00**(21) Application number: **08271876**(22) Date of filing: **21 . 09 . 96**(71) Applicant: **STEC KK**(72) Inventor:
**KURISU MAKIO
MAKIHARA GIICHI
NOBATA TATSUTO
SHIMIZU TETSUO**(54) **WHISLER TYPE NITRIDE AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new and useful whisler type nitride capable of changing from a room-temperature paramagnetism to room-temperature ferromagnetism and provide a method for producing the nitride.

SOLUTION: Ti, Co and Sn which are each highly pure are weighed in stoichiometric ratio and these elements are melted to prepare TiCoSn ingot and the TiCoSn ingot is powdered and the powder is allowed to stand for a prescribed time in a nitrogen gas atmosphere under a prescribed high temperature and pressure to produce the objective whisler type nitride having a chemical composition represented by the formula TiCoN_xSn ($0 < (x) \leq 1.0$).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95622

(43)公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 G 51/00

識別記号

F I

C 0 1 G 51/00

C

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-271876

(22)出願日 平成8年(1996) 9月21日

(71)出願人 000127961

株式会社エステック

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72)発明者 栗栖 牧生

石川県能美郡辰口町旭台1-50-A14

(72)発明者 牧原 義一

福岡県宗像市天平台21-2

(72)発明者 野畑 達人

石川県能美郡辰口町宮竹228 サヴェイロ
209

(72)発明者 清水 哲夫

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社エステック内

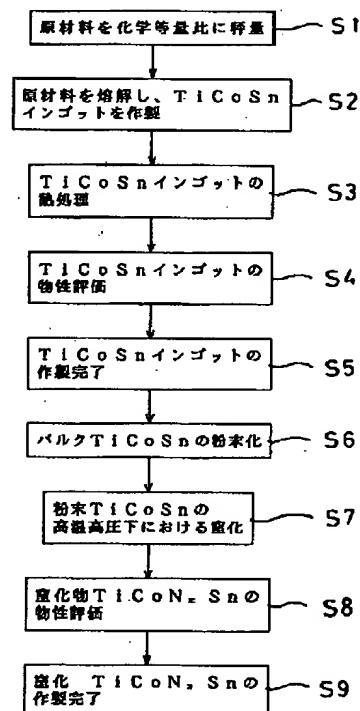
(74)代理人 弁理士 藤本 英夫

(54)【発明の名称】 ホイスラー型窒化物とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 窒化により室温常磁性から室温強磁性へと変化する新規で有用なホイスラー型窒化物とその製造方法を提供すること。

【解決手段】 それぞれが高純度であるTi、CoおよびSnを化学等量比に秤量し、これらを熔解してTiCoSnインゴットを作製し、その後、このTiCoSnインゴットを粉末化し、これを所定の高温高圧の窒素ガス雰囲気中に所定時間放置して窒化することにより、化学的組成が $TiCoN_xSn$ ($0 < x \leq 1.0$)であるホイスラー型窒化物を製造した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学的組成が $TiCoN_xSn$ ($0 < x \leq 1.0$)であるホイスラー型窒化物。

【請求項2】 それぞれが高純度であるTi、CoおよびSnを化学等量比に秤量し、これらを熔解して $TiCoSn$ インゴットを作製し、その後、この $TiCoSn$ インゴットを粉末化し、これを所定の高温高压の窒素ガス雰囲気中に所定時間放置して窒化するようにしたことを特徴とするホイスラー型窒化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、新規で有用なホイスラー型窒化物とその製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】従来、窒素原子を含む磁性体の開発は、室温で既に強磁性を呈する化合物の格子間に窒素を導入することによって永久磁石としての性能(なるべく高い強磁性キュリー温度、なるべく大きな飽和磁化、および、なるべく大きな結晶磁気異方性)を向上させることが主として行われてきており、このようにして開発された代表的な磁性体として、例えば、Journal of Magnetism and Magnetic Materials 104-107 (1992)に記載されている $Y_2Fe_{17}N_3$ がある。

【0003】しかしながら、室温で常磁性を示す物質を窒化によって室温において強磁性に変化させる研究開発は皆無であり、窒化により室温常磁性から室温強磁性へと変化する素材は存在しなかった。

【0004】この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、窒化により室温常磁性から室温強磁性へと変化する新規で有用なホイスラー型窒化物とその製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、この発明のホイスラー型窒化物は、化学的組成が $TiCoN_xSn$ ($0 < x \leq 1.0$)であるところの物質である。

【0006】そして、この発明では、前記ホイスラー型窒化物を、それぞれが高純度であるTi、CoおよびSnを化学等量比に秤量し、これらを熔解して $TiCoSn$ インゴットを作製し、その後、この $TiCoSn$ インゴットを粉末化し、これを所定の高温高压の窒素ガス雰囲気中に所定時間放置して窒化することにより作製した。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、この発明の詳細について図を参照しながら説明する。ホイスラー型窒化物の形成に際しては、室温で常磁性を呈し、窒素ガスを安定に吸蔵しうる条件を有する物質の探索、作製を行った。本来、原子が占めるべき結晶学的サイトが空孔になっているM

gAgAs型化合物である $TiCoSn$ に着目して、母体化合物($TiCoSn$ インゴット)の作製および窒化物($TiCoN_xSn$)の合成を行った。

【0008】

【実施例】まず、母体化合物である $TiCoSn$ インゴットの作製方法について、この発明のホイスラー型窒化物の製造方法の一例を示すフローチャートである図1を参照しながら説明する。

【0009】 $TiCoSn$ インゴットの作製には、原材料としてそれぞれ高純度(99.9%以上)のTi、Co、Snを用いる。これらの原材料は、バルク、粉末のいずれであってもよい。Ti、Co、Snを化学等量比、すなわち、 $Ti:Co:Sn=1:1:1$ に秤量する(ステップS1)。

【0010】前記秤量された原材料を熔解し、 $TiCoSn$ インゴットを作製する(ステップS2)。原材料の熔解手法としては、

① アルゴン雰囲気中でアーク熔解

② るつばに封入後、電気炉を用いて熔解

③ アルゴン雰囲気中で高周波炉によって熔解

などがあり、いずれの手法によってもよい。このようにすることにより、 $TiCoSn$ インゴットが形成される。

【0011】上述のようにして作製された $TiCoSn$ インゴットを熱処理する(ステップS3)。この熱処理の条件は、真空状態または不活性ガス雰囲気中に600℃以上の温度で24時間以上放置する。

【0012】前記熱処理を施した $TiCoSn$ インゴットの物性評価を行う(ステップS4)。粉末X線回折法により結晶構造を確認し、磁気測定により磁気特性を確認する。

【0013】前記物性評価において所定の結果が得られたことにより、 $TiCoSn$ インゴットの作製が完了する(ステップS5)。

【0014】次に、前記 $TiCoSn$ インゴットを用いて、ホイスラー型窒化物である $TiCoN_xSn$ の作製方法について、図1を参照しながら説明する。

【0015】まず、バルク状の $TiCoSn$ を粉末化する(ステップS6)。この場合、酸化を避けるため、不活性ガス雰囲気中で粉末化するのが好ましい。

【0016】前記粉末化された $TiCoSn$ を、高温高压下で窒素ガスと反応させ、窒化させる(ステップS7)。具体的には、例えば、高温高压容器内に粉末 $TiCoSn$ 試料を封入し、容器内を700℃以上の高温とするとともに、容器内を1~100気圧の高圧窒素ガス雰囲気にする。このような高温高压下に24時間放置する。これによって、 $TiCoN_xSn$ が形成される。なお、粉末 $TiCoSn$ の窒化は、雰囲気温度が600℃以下ではほとんど進行せず、800℃以上では急速に進行することが分かった。

【0017】上述のようにして得られた $TiCoN_xSn$ の物性評価を行う(ステップS8)。重量測定によって窒素量を決定する。そして、粉末X線回折法により結晶構造を確認する。また、磁気測定により磁気特性を確認する。

【0018】前記物性評価において所定の結果が得られたことにより、 $TiCoN_xSn$ の作製が完了する(ステップS9)。

【0019】次に、上述のようにして得られた $TiCoN_xSn$ の磁気的評価および結晶学的評価について、それぞれ図2および図3を参照しながら説明する。

【0020】図2は、 $TiCoN_xSn$ における温度(K)と飽和磁化(emu/g)との関係を示すもので、 $x=0$ の $TiCoN_xSn$ (図中、符号1で示す曲線参照)、すなわち、 $TiCoSn$ においては、強磁性キュリー温度は約150Kであるのに、 $x=0.33$ の $TiCoN_xSn$ (図中、符号5で示す曲線参照)では、強磁性キュリー温度は380Kになり、飽和磁化も前者が10emu/gであるのに対し、22emu/gに増大している。つまり、 $TiCoSn$ は、窒化処理を行うことにより、室温で強磁性を呈する物質に変化することが分かる。

【0021】また、窒素量(x)が0.30以下の $TiCoN_xSn$ は、図中において符号2~4で示す通りであった。この結果は、 $TiCoSn$ 母体相と $TiCoN_xSn$ 窒化物相との共存を示すものである。

【0022】図3は、 $TiCoSn$ 、 $TiCo_2Sn$ および種々の処理条件下で作製された $TiCoN_xSn$ の(220)ピークのX線回折パターンを示すもので、図中の符号6で示す母体化合物としての $TiCoSn$ の(220)位置は、窒素吸蔵による格子の膨張により低角度側にシフトしている。そして、符号7で示す750℃で窒化処理された $TiCoN_{0.33}Sn$ の単位胞体積は、前記母体化合物に比べて3.3%増加し、他のホイ*

*スラー型化合物である $TiCo_2Sn$ とほぼ同じ値を有する。つまり、 $TiCoSn$ 化合物は、窒化処理を行うことにより窒素が空格子の位置を占有し、その単位胞細胞が3.3%増大することが分かる。

【0023】上述した実施例においては、 $TiCoN_xSn$ 窒化物における吸蔵窒素量xの値として、0.33までのものしか示していないが、発明者らは $x=0.5$ である $TiCoN_xSn$ 窒化物の作製に成功している。そして、 $TiCoN_xSn$ がMgAgAs型構造を有することを考慮した場合、原理的には、 $TiCoN_xSn$ 窒化物の窒素量xは、1.0までの値をとることが予測される。

【0024】以上詳述したように、 $TiCoSn$ 化合物は、ある決まった温度以上で窒素ガスと反応し窒化されること、窒化物生成の有無が簡単な磁気測定、例えば、永久磁石にくっつくとかの性質を調べること、あるいは、粉末X線回折によって生成物の格子定数の測定から確かめられることから、 $TiCoSn$ 化合物は、窒素ガスの吸蔵物質として利用することができるとともに、その置かれた環境の温度、窒素ガスの有無を検出するセンサとして用いることもできると考えられる。

【0025】

【発明の効果】この発明のホイスラー型窒化物は、ある決まった温度以上において窒素ガスを吸蔵することができる。そして、この発明の製造方法によれば、窒化により室温常磁性から室温強磁性へと変化する新素材を容易に製作することができる。

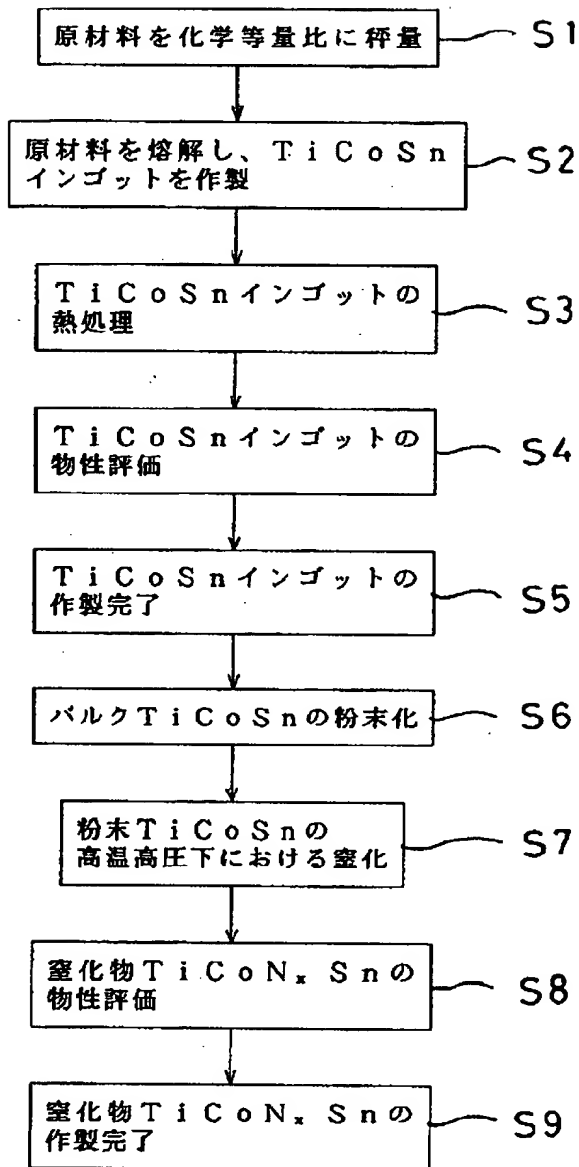
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のホイスラー型窒化物の製造工程の一例を示すフローチャートである。

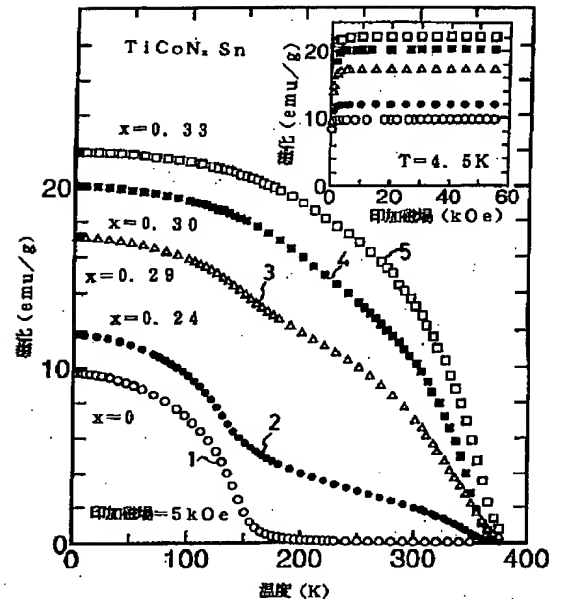
【図2】 $TiCoN_xSn$ 化合物の磁気的評価を説明するための図である。

【図3】 $TiCoN_xSn$ 化合物の結晶学的評価を説明するための図である。

【図1】



【図2】



【図3】

